

(11)Publication number : 06-177423

(43)Date of publication of application : 24.06.1994

(51)Int.Cl. H01L 33/00

(21)Application number : 05-114541

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.05.1993

(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI
MUKAI TAKASHI

(30)Priority

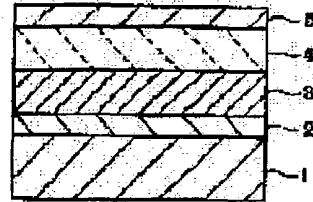
Priority number : 04204371 Priority date : 07.07.1992 Priority country : JP
04293843 06.10.1992 JP

(54) BLUE LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a structure which enables high light emission output of a blue light emitting element wherein a gallium nitride compound semiconductor is used.

CONSTITUTION: This the device is a blue light emitting element of a double hetero-structure which is provided with a gallium nitride compound semiconductor wherein an n-type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 < a < 1$) layer 3, an n-type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0.5$) layer 4 and a p-type $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{In}$ layer 5 are laminated one by one.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2917742

[Date of registration] 23.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The blue light emitting device characterized by providing the gallium-nitride system compound semiconductor by which the laminating of an n type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 \leq a < 1$) layer, an n type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (however, range of X is $0 < X < 0.5$.) layer, and the p type $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ ($0 \leq b < 1$) layer was carried out to order.

[Claim 2] The aforementioned n type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by the thickness of the multilayer from which X value differs.

[Claim 3] The thickness of the aforementioned n type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by being the range of 10 Å - 0.5 micrometers.

[Claim 4] The aforementioned n type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by growing up on the $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq y \leq 1$) buffer layer which grew on the substrate.

[Claim 5] The thickness of the aforementioned p type $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by being the range of 0.05 micrometers - 1.5 micrometers.

[Translation done.]

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the structure of the blue light emitting device which started the blue light emitting device used for blue light emitting diode, blue laser diode, etc., especially used the gallium-nitride system compound semiconductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Gallium-nitride system compound semiconductors, such as a gallium nitride (GaN), an indium-nitride gallium (InGaN), and gallium-nitride aluminum (GaAlN), attract attention as a practical semiconductor material used for luminescence devices, such as blue diode and blue laser diode.

[0003] As a light emitting device using the gallium-nitride system compound semiconductor by which the conventional proposal is made, the thing of the structure shown in drawing 3 is known well. This has the structure where the p type GaN layer 5 was made the n type GaN layer 3 buffer-layer 2' which consists of AlN on a substrate 1 first, and on it, and the laminating was carried out to order on it. Sapphire is usually used for the substrate 1. Buffer-layer 2' has on it the operation which improves the crystallinity of the gallium-nitride system compound semiconductor which carries out a laminating by minding AlN as indicated by JP,63-188983,A. Si or germanium is usually doped by the n type GaN layer, although Mg or Zn is usually doped by the p type GaN layer — p type since crystallinity is bad — not becoming — high — it is i type [****] moreover, i type — low — in JP,2-42770,A, the technology of performing electron beam irradiation on a front face is indicated as a means to change into p type [****]

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally, for a low reason, the light emitting device of such homozygous does not have a practical radiant power output. In order to increase a radiant power output and to consider as a practical light emitting device, it is necessary to make preferably [it is desirable and] the light emitting device using the gallium-nitride system compound semiconductor into double hetero structure to a single hetero and a pan. However, in the gallium-nitride system compound semiconductor, the practical light emitting device of double hetero structure using p type layer is not yet reported.

[0005] Therefore, this invention is made in view of such a situation, and offers the new structure which can do the blue light emitting device using the gallium-nitride system compound semiconductor with a high radiant power output.

[0006]

[Means for Solving the Problem] We succeeded in development of the blue light emitting device of double hetero structure not the conventional homozygous GaN but by newly making an InGaN layer into a luminous layer. That is, the blue light emitting device of this invention is characterized by providing the gallium-nitride system compound semiconductor by which the laminating of an n type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 \leq a < 1$) layer, an n type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (however, range of X is $0 < X < 0.5$) layer, and the p type $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ ($0 \leq b < 1$) layer was carried out to order. Moreover, the aforementioned n type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer may be a multilayer from which X value differs.

[0007] One structure of the blue light emitting device of this invention is shown in drawing 1. As for the buffer layer which 1 becomes from a substrate and 2 becomes from GaN, and 3, an n type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer and 5 are p type GaN layers an n type GaN layer and 4, and these have double hetero structure by which the laminating was carried out to order. In the blue light emitting device of this structure, a luminous layer is the n type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer 4, and the n type GaN layer 3 and the p type GaN layer 5 are clad layers.

[0008] Although a substrate 1 can use material, such as sapphire, and SiC, ZnO, sapphire is usually used. A buffer layer 2 can be formed by $\text{Ga}_Y\text{Al}_{1-Y}\text{N}$ ($0 \leq Y \leq 1$), and is formed by the thickness which is usually 0.002 micrometers — 0.5 micrometers. The direction preferably formed by GaN can carry out the laminating of the crystalline good gallium-nitride system compound semiconductor rather than AlN. We have described the effect of this GaN buffer layer in Japanese Patent Application No. No. 89840 [three to] which applied previously. The gallium-nitride system compound semiconductor the buffer layer which consists of GaN excelled [compound semiconductor] the conventional AlN buffer layer in crystallinity in the case of silicon on sapphire is obtained. The crystallinity of the gallium-nitride system compound semiconductor on a buffer layer can be raised by first growing up the buffer layer which has the same composition as the gallium-nitride system compound semiconductor which it is going to grow up still more preferably at low temperature on silicon on sapphire.

[0009] The n type GaN layer 3 can use GaAlN which replaced a part of the Ga other than GaN with aluminum (namely, $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$, $0 \leq a < 1$). Moreover, although these gallium-nitride system compound semiconductors have the property in which a non dope also serves as n type, they dope n type impurities, such as Si and germanium, for example, and are good also as a desirable n type.

[0010] The p type GaN layer 5 can also use GaAlN which replaced a part of the Ga other than GaN with aluminum (namely, $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$, $0 \leq b < 1$), performing preferably 400 degrees C or more of annealing at the temperature of 600 degrees C or more, as it indicated to Japanese Patent Application No. No. 357046 [three to] for which we applied previously after growing up a $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ layer, this p type GaN layer 5 acting as a clad layer in the structure of the element of this invention, and doping p type impurities, such as Mg and Zn, for example, — low — it can consider as p type [****] As for

nard to form by the aforementioned method into p mold.

[0011] The n type InGa1-XN layer 4 can make [more] the mole ratio of an indium to the gallium in material gas for example, by the organic-metal vapor growth than 1, using nitrogen as carrier gas of the gas of material gas, such as Ga and In, and it can be made to grow up by doping growth temperature as temperature higher than 600 degrees C, and doping Si or germanium as an n type impurity further. As for Si or germanium, a radiant power output increases in InGa1-XN 3-1022/cm³ of 1016-/cm, and by doping in the amount of 1018-1020-/cm³ preferably.

[0012] furthermore, in mixed-crystal ratio, i.e., X value, of the aforementioned n type InGa1-XN layer 4 — the range of 0<X<0.5 — it is necessary to adjust to the range of 0.01<X<0.5 preferably. Since the luminescent color will turn into yellow if the InGa1-XN layer 4 acts as a luminous layer and becomes 0.5 or more by making [more] it than 0, it cannot be used as a blue light emitting device.

[0013] Moreover, as shown in drawing 2, X value is good also as a multilayer from which X value differs the InGa1-XN layer 4 in 0<X<0.5, since this InGa1-XN layer 4 serves as single quantum well structure and multiplex quantum well structure by considering as a multilayer, a radiant power output can be markedly alike, and can improve, and threshold current can be reduced in the case where it is further made laser diode.

[0014] As for the n type InGa1-XN layer 4, it is still more preferably desirable to form by the thickness of 0.01 micrometers - 0.1 micrometers 10A - 0.5 micrometers. Moreover, it is better to adjust the total thickness to aforementioned within the limits, when it considers as a multilayer. It is because sufficient radiant power output will not be obtained if it is thinner than 10A or is thicker than 0.5 micrometers. This is an inclination looked at by only the gallium-nitride system compound semiconductor. Drawing 4 is drawing showing the relation between the In0.1Ga0.9N layer thickness and the relative luminescence intensity of a light emitting device, when the mixed-crystal ratio of the InGaN layer 4 which is a luminous layer of the light emitting device of the structure shown in drawing 1 is set to In0.1Ga0.9N. Thus, luminescence intensity changes by changing the thickness of a luminous layer in the blue light emitting device of this invention. When especially the thickness exceeds 0.5 micrometers, it is in the inclination to fall rapidly. Therefore, the thickness of a luminous layer has the desirable range of 10A - 0.5 micrometers which has 90% or more of relative luminescence intensity. In addition, the same result was obtained when the n type InGaN layer 4 was made into a multilayer.

[0015]

[Function] in the blue light emitting device of this invention, since it is considering as the double hetero structure which made the n type InGa1-XN layer the luminous layer, as compared with the conventional homozygous GaN, a radiant power output is markedly alike and improves. And by this invention, although the p type GaN layer was a luminous layer in the conventional homozygous GaN, when a clad layer and an InGa1-XN layer act as a luminous layer and an n type Ga1-aAlaN layer and a p type Ga1-bAlbN layer make the X value the range of 0<X<0.5, color purity can consider as the good high blue light emitting device of a radiant power output.

[0016]

[Example] Below by the organic-metal vapor growth, how to manufacture the blue light emitting device of this invention is stated.

[0017] [Example 1] Passing hydrogen, after setting the silicon on sapphire often washed first in a reaction container and replacing the inside of a reaction container enough from hydrogen, the temperature of a substrate is raised to 1050 degrees C, and is held for 20 minutes, and silicon on sapphire is cleaned.

[0018] Then, passing a part for ammonia (NH3) 4 l./, and TMG (trimethylgallium) to a part for 27xten - six-mol/as reactant gas, and passing [lower temperature to 510 degrees C,] hydrogen on a substrate front face by part for 2l./as carrier gas, it holds for 1 minute and a GaN buffer layer is grown up by about 200A thickness on silicon on sapphire.

[0019] Only TMG is stopped after buffer-layer growth and temperature is raised to 1030 degrees C. If it becomes 1030 degrees C, similarly, by making hydrogen into carrier gas, 54xten - six-mol a part for /and silane gas will be passed by part for 2x10 -nine-mol/, ammonia will be passed by part for 4l./, TMG will be grown up for 30 minutes, and 2 micrometers of Si dope n type GaN layers are grown up.

[0020] Material gas is stopped after n type GaN layer growth, temperature is made into 800 degrees C, and carrier gas is changed to nitrogen. for nitrogen TMG as 2l. a part for /and material gas A part for 2x10 -six-mol/, A part for 2x10 -nine-mol/is grown up in 1x10 -five-mol a part for /and silane gas, and ammonia grows up [TMI (trimethylindium)] 200A Si dope n mold In0.14Ga0.86N layer with a sink for 10 minutes by part for 4l./.

[0021] 0.8 micrometers of p type GaN layers are grown up pouring 54x10 -six-mol a part for /and Cp2Mg (magnesium cyclopentadienyl) by part for 3.6x10 -six-mol/, and pouring [stop material gas after Si dope n type In0.14Ga0.86 N layer growth, raise temperature to 1020 degrees C again,] ammonia for TMG by part for 4l./.

[0022] A substrate is taken out from a reaction container after p type GaN layer growth, annealing equipment is performed the inside of nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing is performed for 20 minutes at 700 degrees C, and the p type GaN layer of the best layer is further formed into low resistance.

[0023] After having removed a part of p type GaN layer of the wafer obtained as mentioned above, and n type In0.14Ga0.86N by etching, having made it open [begin] in an n type GaN layer, preparing the ohmic electrode in the p type GaN layer and the n type GaN layer and cutting into the chip of 500-micrometer angle, when it considered as light emitting diode according to the conventional method, the radiant power output was 120microW in 20mA, and peak wavelength was 400nm.

[0024] In the [example 2] example 1, after growing up Si dope n mold In0.14Ga0.86N layer, the flow rate of TMI was continuously changed into a part for 2x10 -five-mol/, and the 50A Si dope n mold In0.25Ga0.75N layer was grown up on it. Furthermore, the flow rate of TMI was changed into a part for 1x10 -five-mol/after n type In0.25Ga0.75 N layer growth, and the 200A Si dope In0.14Ga0.86N layer was grown up. The rest was made into light emitting diode like the example 1. That is, the Si dope n type InGa1-XN layer of an example 1 was made into multilayer structure (In0.14Ga0.86N layer 200 A, In0.25Ga0.75N layer 50 A, and In0.14Ga0.86N layer 200 A) from the substrate side at order. The radiant power output of

obtained like the example 1. The radiant power output of this light emitting diode was 80microW in 20mA, and peak wavelength was 430nm.

[0026] In the process into which the buffer layer of the [example 3] example 1 is grown up, TMA gas was passed in the amount of said instead of TMG, at the temperature of 600 degrees C, the buffer layer which consists of AlN on silicon on sapphire was grown up by 500Å thickness, and also light emitting diode was obtained like the example 1. There 80microW Was an output of this light emitting diode by 20mA, and it was about 1.6 times as compared with the output of the conventional homozygous light emitting diode.

[0027] In the [example 4] example 2, it considered as the light emitting diode which a buffer layer is set to AlN like an example 3, and also has the multilayer of InGaN like an example 2. This light emitting diode was also 200microW in 20mA, and the radiant power output was 420nm of peak wavelengths.

[0028] In the [example 5] example 1, only TMG is stopped after buffer-layer growth and temperature is raised to 1030 degrees C. If it becomes 1030 degrees C, similarly, by making hydrogen into carrier gas, 6x10⁻⁶mol a part for /and silane gas will be passed by part for 2x10⁻⁹mol/, ammonia will be passed for 54xten⁻⁶mol a part for /and TMA by part for 4l./, TMG will be grown up for 30 minutes, and 2-micrometer Si dope n mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer is grown up.

[0029] Next, after growing up 200Å Si dope n mold In_{0.14}Ga_{0.86}N layer like an example 1 on this Si dope n mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer, Material gas is stopped and temperature is again raised to 1020 degrees C. TMG A part for 54x10⁻⁶mol/, 0.8-micrometer p mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer is grown up pouring 6x10⁻⁶mol a part for /and Cp₂Mg (magnesium cyclopentadienyl) by part for 3.6x10⁻⁶mol/, and pouring ammonia for TMA by part for 4l./.

[0030] It is made above, on a substrate A GaN buffer layer and Si dope n mold In_{0.14}Ga_{0.86}N layer and the Mg dope p mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer to order like an example 1, When considered as light emitting diode, the radiant power output was 120microW in 20mA, and peak wavelength was the same as that of 400nm and an example 1.

[0031] In case the buffer layer of the [example 6] example 1 is grown up, in 510 degrees C, a part for 3x10⁻⁶mol/is passed [a part for ammonia (NH₃) 4 l./, and TMG (trimethylgallium)] for 27x10⁻⁶mol a part for /and TMA as reactant gas, and a Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N buffer layer is grown up by about 200Å thickness on silicon on sapphire.

[0032] Next, the 2-micrometer Si dope n mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer which has the same composition as a buffer layer like an example 5 on the buffer layer is grown up.

[0033] next, an Si dope n type — a Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer top — an example 2 — the same — carrying out — an Si dope n type — In_{0.14}Ga_{0.86}N layer 200 Å and an Si dope n type — In_{0.25}Ga_{0.75}N layer 50 Å and an Si dope n type — the laminating of the In_{0.14}Ga_{0.86}N layer 200 Å is carried out to order, and it considers as a multilayer

[0034] When the p mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer was furthermore grown up by 1-micrometer thickness like the example 5 on the multilayer and also it considered as light emitting diode similarly, in 20mA, 210microW and the peak wavelength of the radiant power output of this light emitting diode were 420nm.

[0035]

[Effect of the Invention] As explained above, since the blue light emitting device of this invention makes the structure terrorism structure to the double using the gallium-nitride system compound semiconductor, luminous efficiency can obtain a high blue luminescence device. Moreover, since light is emitted through the deep luminescence pin center, large made with Zn of a p type GaN layer, Mg, etc., there is about about 60nm of the luminescence full width at half maximum, and the light emitting devices of the conventional homozygous are very latus. On the other hand, since the light emitting device of terrorism structure uses luminescence between bands of an n type InGa_{1-X}N layer for the double of this invention, half-value width is very narrow, is about 25nm, and is below the half of the light emitting device of homozygous. For this reason, color purity is very good. Furthermore, since the blue light emitting device of this invention can change the luminescent color by the mole ratio of In of InXGa_{1-X}N which is a luminous layer, it is not influenced by the impurity of a p type GaN layer. Therefore, the blue luminescence device excellent also in reliability is obtained. Moreover, since the blue light emitting device of this invention is applicable also to blue laser diode, the utility value on the industry is very large.

[Translation done.]

Mr. Kimberley Lachaine
KIRBY EADES GALE BAKER
P.O. Box 3432, Station D
Ottawa
CANADA K1P 6N9

June , 2003

VIA FACSIMILE
(Page 1 of 1)

Your Ref: 41593
Our Ref: 528023
Canadian Patent Application No. 2,237,493
Applicant: Nippon Paint Co., Ltd. et al.

Dear Mr. Lachaine:

Thank you for your April 16, 2003 letter.

With respect to EG-MO and EP-MO, the word "EP-MO" should have been written as "EG-MO". The word "EG-MO" is a code as used idiomatically. The letter "EG" means abbreviation of electric gilding, the letter "M" means non-treatment, such as no-treatment with chromate and the letter "O" means oiling.

If you have any questions, please do not hesitate to write to us.

Sincerely yours,
AOYAMA & PARTNERS

Yasuhiro KITAHARA

YK:mo

P.S. Please acknowledge receipt of this letter by return facsimile.

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- .This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

Brief Description of the Drawings]

- Drawing 1] The type section view showing one structure of the blue light emitting device of this invention.
- Drawing 2] The type section view showing one structure of the blue light emitting device of this invention.
- Drawing 3] The type section view showing the structure of the conventional blue light emitting device.
- Drawing 4] Drawing showing the relation between the thickness of the InXGa1-XN layer of the blue light emitting device concerning one example of this invention, and the relative luminescence intensity of a light emitting device.

Description of Notations]

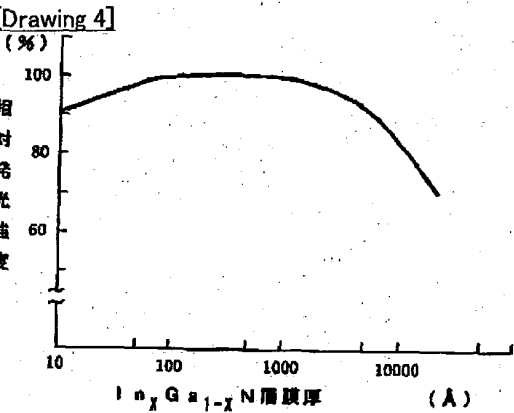
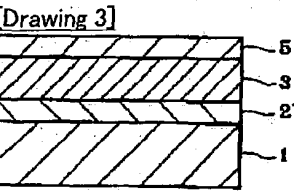
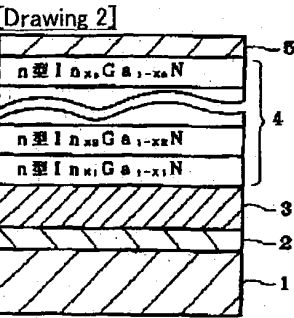
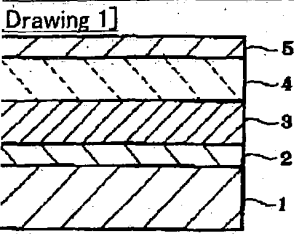
- Substrate 2 GaN buffer layer
- 3 n type GaN layer 4 n type InXGa1-XN layer
- 5 p type GaN layer

[Translation done.]

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
***** shows the word which can not be translated.
In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-177423

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-114541

(22)出願日 平成5年(1993)5月17日

(31)優先権主張番号 特願平4-204371

(32)優先日 平4(1992)7月7日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平4-293843

(32)優先日 平4(1992)10月6日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝志

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

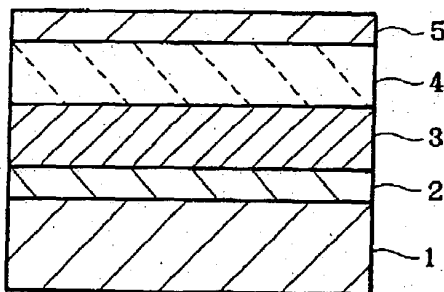
学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 青色発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とできる構造を提供する。

【構成】 n型 $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x < 1$) 層3と、n型 $In_xGa_{1-x}N$ (但し、 x は $0 < x < 0.5$ の範囲である。) 層4と、p型 $Ga_{1-y}Al_yN$ ($0 \leq y < 1$) 層5とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備するダブルヘテロ構造の青色発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層と、n型 $In_xGa_{1-x}N$ (但し、 x は $0 < x < 0.5$ の範囲である。)層と、p型 $Ga_{1-b}Al_bN$ ($0 \leq b < 1$) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする青色発光素子。

【請求項2】 前記n型 $In_xGa_{1-x}N$ 層は、 x 値の異なる多層膜よりなることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項3】 前記n型 $In_xGa_{1-x}N$ 層の膜厚は100 nm～0.5 μm の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項4】 前記n型 $Ga_{1-a}Al_aN$ 層は、基板上に成長された $Ga_{1-y}Al_yN$ ($0 \leq y \leq 1$) バッファ層の上に成長されていることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項5】 前記p型 $Ga_{1-b}Al_bN$ 層の膜厚は0.05 μm ～1.5 μm の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される青色発光素子に係り、特に窒化ガリウム系化合物半導体を使用した青色発光素子の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】青色ダイオード、青色レーザーダイオード等の発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム ($InGaN$)、窒化ガリウムアルミニウム ($GaAlN$) 等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】従来提案されている窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子として、図3に示す構造のものがよく知られている。これは、まず基板1上に、 AlN よりなるバッファ層2'、その上にn型 GaN 層3、その上にp型 GaN 層5とが順に積層された構造を有している。基板1には通常サファイアが用いられている。バッファ層2'は、特開昭63-188983号公報に記載されているように、 AlN を介することにより、その上に積層する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を良くする作用がある。n型 GaN 層には通常、 Si または Ge がドーピングされている。p型 GaN 層には通常、 Mg または Zn がドーピングされているが、結晶性が悪いのでp型とはならず高抵抗なi型となっている。また、i型を低抵抗なp型に変換する手段として、特開平2-42770号公報において、表面に電子線照射を行う技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、このようなホ

モ接合の発光素子は発光出力が低いため、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した発光素子を、好ましくはシングルヘテロ、さらに好ましくはダブルヘテロ構造とする必要がある。しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体においては、未だp型層を用いたダブルヘテロ構造の実用的な発光素子は報告されていない。

【0005】従って本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とできる新規な構造を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】我々は、従来のホモ接合 GaN ではなく、新たに $InGaN$ 層を発光層とすることによりダブルヘテロ構造の青色発光素子の開発に成功した。即ち、本発明の青色発光素子は、n型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層と、n型 $In_xGa_{1-x}N$ (但し、 x は $0 < x < 0.5$ の範囲である。)層と、p型 $Ga_{1-b}Al_bN$ ($0 \leq b < 1$) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする。また、前記n型 $In_xGa_{1-x}N$ 層は、 x 値の異なる多層膜であってもよい。

【0007】図1に本発明の青色発光素子の一構造を示す。1は基板、2は GaN よりなるバッファ層、3はn型 GaN 層、4はn型 $In_xGa_{1-x}N$ 層、5はp型 GaN 層であり、これらが順に積層されたダブルヘテロ構造となっている。この構造の青色発光素子において、発光層はn型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4であり、n型 GaN 層3とp型 GaN 層5はクラッド層である。

【0008】基板1はサファイア、 SiC 、 ZnO 等の材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられる。バッファ層2は $Ga_{1-y}Al_yN$ ($0 \leq y \leq 1$) で形成することができ、通常0.002 μm ～0.5 μm の厚さで形成する。好ましくは GaN で形成する方が、 AlN よりも結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層することができる。この GaN バッファ層の効果については我々が先に出願した特願平3-89840号において述べており、サファイア基板の場合、従来の AlN バッファ層よりも GaN よりなるバッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体が得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するバッファ層を、まずサファイア基板上に低温で成長させることにより、バッファ層の上の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0009】n型 GaN 層3は GaN の他にその Ga の一部を Al で置換した $GaAlN$ を使用することができる (即ち $Ga_{1-a}Al_aN$ 、 $0 \leq a < 1$)。またこれらの窒化ガリウム系化合物半導体はノンドープでもn型とな

る性質があるが、例えばSi、Ge等のn型不純物をドーピングして好ましいn型としてもよい。

【0010】p型Ga_{1-x}Al_xN層5もGa_{1-x}Al_xNの他にそのGaの一部をAlで置換したGaAlNを使用することができる(即ちGa_{1-b}Al_bN、0≤b<1)。このp型Ga_{1-x}Al_xN層5は本発明の素子の構造においてはクラッド層として作用するものであり、Mg、Zn等のp型不純物をドーピングしながらGa_{1-x}Al_xN層を成長させた後、例えば我々が先に特願平3-357046号に記載したように、400℃以上好ましくは600℃以上の温度でアニーリングを行うことにより低抵抗なp型とすることができる。その膜厚は、0.05μm~1.5μmの厚さで形成することが好ましい。0.05μmよりも薄いクラッド層として作用しにくく、また1.5μmよりも厚いと前記方法でp型化しにくい傾向にある。

【0011】n型In_xGa_{1-x}N層4は、例えば、有機金属気相成長法により、Ga、In等の原料ガスのガスのキャリアガスとして窒素を用い、原料ガス中のガリウムに対するインジウムのモル比を1より多くして、さらに成長温度を600℃より高い温度として、n型不純物としてSi、またはGeをドーピングすることにより成長させることができる。SiまたはGeはIn_xGa_{1-x}N中に10¹⁶/cm³~10²²/cm³、好ましくは10¹⁸~10¹⁹/cm³の量でドーピングすることにより発光出力が増大する。

【0012】さらに、前記n型In_xGa_{1-x}N層4のIn混晶比、即ちx値は0<x<0.5の範囲、好ましくは0.01<x<0.5の範囲に調整する必要がある。0より多くすることにより、In_xGa_{1-x}N層4が発光層として作用し、0.5以上になるとその発光色が黄色となるため、青色発光素子として使用し得るものではない。

【0013】また、図2に示すように、x値が0<x<0.5の範囲で、In_xGa_{1-x}N層4をx値の異なる多層膜としてもよい。多層膜とすることにより、このIn_xGa_{1-x}N層4が単一量子井戸構造、および多重量子井戸構造となるため、発光出力が格段に向上し、さらにレーザーダイオードにした場合では、しきい値電流を低下させることができる。

【0014】n型In_xGa_{1-x}N層4は100Å~0.5μm、さらに好ましくは0.01μm~0.1μmの厚さで形成することが望ましい。また、多層膜とした場合においても、その総膜厚を前記範囲内に調整する方がよい。なぜなら、100Åより薄い膜か、または0.5μmよりも厚いと十分な発光出力が得られないからである。これは、窒化ガリウム系化合物半導体にしか見られない傾向である。図4は、図1に示す構造の発光素子の発光層であるInGa_{1-x}N層4の混晶比をIn_{0.1}Ga_{0.9}Nとした場合、そのIn_{0.1}Ga_{0.9}N層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係

を示す図である。このように、本発明の青色発光素子において発光層の膜厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特にその膜厚が0.5μmを超えると急激に低下する傾向にある。従って、発光層の膜厚は90%以上の相対発光強度を有する100Å~0.5μmの範囲が好ましい。なお、n型InGa_{1-x}N層4を多層膜とした場合においても、同様の結果が得られた。

【0015】

【作用】本発明の青色発光素子では、n型In_xGa_{1-x}N層を発光層としたダブルヘテロ構造としているため、従来のホモ接合Ga_{1-x}Al_xNに比して、発光出力が格段に向上する。しかも、従来のホモ接合Ga_{1-x}Al_xNではp型Ga_{1-x}Al_xN層が発光層であったが、本発明ではn型Ga_{1-x}Al_xN層と、p型Ga_{1-x}Al_xN層とがクラッド層、In_xGa_{1-x}N層が発光層として作用し、そのx値を0<x<0.5の範囲とすることにより、色純度が良く発光出力の高い青色発光素子とすることができる。

【0016】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の青色発光素子を製造する方法を述べる。

【0017】[実施例1] まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。

【0018】続いて、温度を510℃まで下げ、反応ガスとしてアンモニア(NH₃) 4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を27×10⁻⁶モル/分、キャリアガスとして水素を2リットル/分で、基板表面に流しながら、1分間保持して、サファイア基板上にGa_{1-x}Nバッファ層を約200Åの膜厚で成長させる。

【0019】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを54×10⁻⁶モル/分と、シランガスを2×10⁻⁹モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドーピングn型Ga_{1-x}N層を2μm成長させる。

【0020】n型Ga_{1-x}N層成長後、原料ガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、原料ガスとしてTMGを2×10⁻⁶モル/分と、TMI(トリメチルインジウム)を1×10⁻⁵モル/分、シランガスを2×10⁻⁸モル/分、アンモニアを4リットル/分で10分間流しながら、Siドーピングn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層を200Å成長させる。

【0021】Siドーピングn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層成長後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを54×10⁻⁶モル/分、Cp2Mg(シク

ロペンタジエニルマグネシウム)を 3.6×10^{-6} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、p型Ga_{0.9}A_{0.1}N層を0.8μm成長させる。

【0022】p型Ga_{0.9}A_{0.1}N層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga_{0.9}A_{0.1}N層をさらに低抵抗化する。

【0023】以上のようにして得られたウェハのp型Ga_{0.9}A_{0.1}N層、およびn型In_{0.14}Ga_{0.86}Nの一部をエッチングにより取り除き、n型Ga_{0.9}A_{0.1}N層を露出させ、p型Ga_{0.9}A_{0.1}N層、およびn型Ga_{0.9}A_{0.1}N層にオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120μWであり、ピーク波長は400nmであった。

【0024】【実施例2】実施例1において、Siドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層を成長させた後、続いてTMIの流量を 2×10^{-5} モル/分に変えて、その上にSiドープn型In_{0.25}Ga_{0.75}N層を500Å成長させた。さらに、n型In_{0.25}Ga_{0.75}N層成長後、TMIの流量を 1×10^{-5} モル/分に変えて、SiドープIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を200Å成長させた。後は、実施例1と同様にして発光ダイオードとした。つまり、実施例1のSiドープn型In_xGa_{1-x}N層を、基板側から順に、In_{0.14}Ga_{0.86}N層200Å、In_{0.25}Ga_{0.75}N層500Å、In_{0.14}Ga_{0.86}N層200Åの多層膜構造とした。この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて240μWであり、ピーク波長は420nmであった。

【0025】【比較例】In_{0.14}Ga_{0.86}N層を成長させない他は実施例1と同様にして、ホモ接合Ga_{0.9}A_{0.1}N発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は、20mAで50μWであり、ピーク波長は430nmであった。

【0026】【実施例3】実施例1のバッファ層を成長させる工程において、TMGの代わりにTMAガスを同量で流し、600℃の温度で、サファイア基板上に、A_{0.1}N_{0.9}よりなるバッファ層を500Åの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの出力は20mAで80μWあり、従来のホモ接合発光ダイオードの出力に比して約1.6倍であった。

【0027】【実施例4】実施例2において、バッファ層を実施例3のごとくA_{0.1}N_{0.9}とする他は実施例2と同様にしてInGa_{0.9}A_{0.1}Nの多層膜を有する発光ダイオードとした。この発光ダイオードも発光出力は20mAにおいて200μWであり、ピーク波長420nmであった。

【0028】【実施例5】実施例1において、バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上

昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを 5.4×10^{-6} モル/分と、TMAを 6×10^{-6} モル/分と、シランガスを 2×10^{-6} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドープn型Ga_{0.9}A_{0.1}N層を2μm成長させる。

【0029】次にこのSiドープn型Ga_{0.9}A_{0.1}N層の上に、実施例1と同様にしてSiドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層を200Å成長させた後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを 5.4×10^{-6} モル/分と、TMAを 6×10^{-6} モル/分と、Cp₂Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を 3.6×10^{-6} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、p型Ga_{0.9}A_{0.1}N層を0.8μm成長させる。

【0030】以上のようにして、基板の上に、Ga_{0.9}A_{0.1}Nバッファ層と、Siドープn型Ga_{0.9}A_{0.1}N層と、Siドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層と、Mgドープp型Ga_{0.9}A_{0.1}N層とを順に積層したウェハを実施例1と同様にしてアニーリングした後、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120μWであり、ピーク波長は400nmと実施例1と同一であった。

【0031】【実施例6】実施例1のバッファ層を成長する際、510℃において、反応ガスとしてアンモニア（NH₃）4リットル/分と、TMG（トリメチルガリウム）を 2.7×10^{-6} モル/分と、TMAを 3×10^{-6} モル/分とを流し、サファイア基板上にGa_{0.9}A_{0.1}Nバッファ層を約200Åの膜厚で成長させる。

【0032】次にそのバッファ層の上に実施例5と同様にしてバッファ層と同一組成を有するSiドープn型Ga_{0.9}A_{0.1}N層を2μm成長させる。

【0033】次にSiドープn型Ga_{0.9}A_{0.1}N層の上に、実施例2と同様にして、Siドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層200Åと、Siドープn型In_{0.25}Ga_{0.75}N層500Åと、Siドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層200Åを順に積層し多層膜とする。

【0034】さらにその多層膜の上に実施例5と同様にしてp型Ga_{0.9}A_{0.1}N層を1μmの膜厚で成長させる他は、同様にして発光ダイオードとしたところ、この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて210μW、ピーク波長は420nmであった。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光素子は、その構造を窒化ガリウム系化合物半導体を利用したダブルヘテロ構造としているため、発光効率が高い青色発光デバイスを得ることができる。また、従来のホモ接合の発光素子は、p型Ga_{0.9}A_{0.1}N層のZn、Mg等によ

って作られる深い発光センターを介して発光するため、発光ピークの半値幅がおよそ60nmぐらいあり、非常に広い。一方、本発明のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型InGa_{1-x}N層のバンド間発光を利用するので半値幅が非常に狭く、およそ25nmであり、ホモ接合の発光素子の半分以下である。このため非常に色純度が高い。さらに、本発明の青色発光素子は発光層であるIn_xGa_{1-x}NのInのモル比によって発光色を変えることができるため、p型Ga_{1-x}N層の不純物に左右されない。そのため信頼性にも優れた青色発光デバイスが得られる。また本発明の青色発光素子は青色レーザーダイオードにも適用できるため、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断面*

* 面図。

【図2】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。

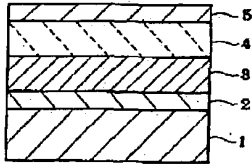
【図3】 従来の青色発光素子の構造を示す模式断面図。

【図4】 本発明の一実施例に係る青色発光素子のIn_xGa_{1-x}N層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

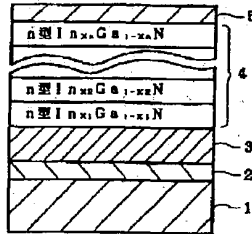
【符号の説明】

1・・・基板
2・・・Ga_{1-x}N層
3・・・n型Ga_{1-x}N層
4・・・n型In_xGa_{1-x}N層
5・・・p型Ga_{1-x}N層

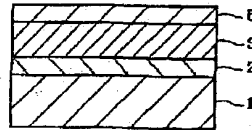
【図1】



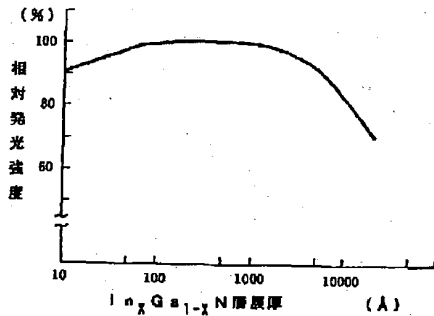
【図2】



【図3】



【図4】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)1月10日

【公開番号】特開平6-177423

【公開日】平成6年(1994)6月24日

【年通号数】公開特許公報6-1775

【出願番号】特願平5-114541

【国際特許分類第6版】

H01L 33/00

【F1】

H01L 33/00 A 7809-2K

【手続補正書】

【提出日】平成8年1月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】半導体発光素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層と、該第1の半導体層上に設けられ、n型不純物がドーブされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2の半導体層と、該第2の半導体層上に設けられ、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層とからなる窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を有することを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 第1の半導体層が、 $n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (ここで、 $0 \leq a < 1$) からなり、第3の半導体層が、 $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (ここで、 $0 \leq b < 1$) からなることを特徴とする請求項1記載の半導体半導体発光素子。

【請求項3】 第2の半導体層にドーブされるn型不純物がSiまたはGeであることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体発光素子。

【請求項4】 第2の半導体層が、窒化インジウムガリウムで形成されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載の半導体発光素子。

【請求項5】 第2の半導体層が、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ここで、 $0 < x < 0.5$) で形成されていることを特徴とする請求項4記載の半導体発光素子。

【請求項6】 第2の半導体層が、互いに組成の異なる窒化ガリウム系化合物半導体よりなる多層膜で形成されていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の半導体発光素子。

【請求項7】 第2の半導体層が、互いにx値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ここで、 $0 < x < 0.5$) よりなる多

層膜で形成されていることを特徴とする請求項6に記載の半導体発光素子。

【請求項8】 第2の半導体層が、10オングストローム～0.5 μm の膜厚を有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項記載の半導体発光素子。

【請求項9】 第1の半導体層は、基板上に成長された $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$ (ここで、 $0 \leq y \leq 1$) よりなるバッファ層の上に成長されていることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項10】 第3の半導体層が、0.05 μm ～1.5 μm の膜厚を有することを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項11】 有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含し、かつn型不純物源を含む第2の原料ガスを用いて、該第1の半導体層上に、該n型不純物がドーブされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2の半導体層を気相成長させる工程、および有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつp型不純物源を含む第3の原料ガスを用いて、該第2の半導体層上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層を気相成長させる工程を包含する半導体発光素子の製造方法。

【請求項12】 第1の原料ガスが、n型不純物源をさらに含むことを特徴とする請求項11記載の製造方法。

【請求項13】 第1の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項11または12記載の製造方法。

【請求項14】 第3の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項11ないし13のいずれか1項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体発光素子お

およびその製造方法に係り、特に窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を有する半導体発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】発光ダイオード、レーザーダイオード等の半導体発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAlN)等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】従来提案されている窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子として、図3に示す構造のものがよく知られている。この発光素子は、基板1上に、AlNよりなるバッファ層2と、n型GaN層3と、p型GaN層5とが順に積層された構造を有している。通常、基板1にはサファイアが用いられている。基板1上に設けられたAlNからなるバッファ層2は、特開昭63-188983号公報に記載されているように、その上に積層される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させる。n型GaN層3は、n型不純物としてSiまたはGeがドーピングされてn型となっている。p型GaN層5は、p型不純物としてMgまたはZnがドーピングされることが多いが、結晶性が悪いためp型とはならず高抵抗なi型となっている。i型を低抵抗なp型に変換する手段として、特開平2-42770号公報には、表面に電子線照射を行う技術が開示されている。

【0004】一般に、図3に示すホモ接合の発光素子は発光出力が低く、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を、好ましくはシングルヘテロ、さらに好ましくはダブルヘテロ構造とすることがわかった。しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体においては、未だp型層を用いたダブルヘテロ構造の実用的な発光素子は報告されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高出力な半導体発光素子を実現できる、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した半導体発光素子と、その製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、n型不純物をドーピングしたInGaN層を発光層として用いることにより、従来は達成し得なかったダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現することに成功した。

【0007】すなわち、本発明によれば、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層と、該第1の半導体層上に設けられ、n型不純物がドーピングされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系

化合物半導体からなる第2の半導体層と、該第2の半導体層上に設けられ、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層とからなる窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を有することを特徴とする半導体発光素子が提供される。

【0008】上記第1の半導体層は、 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ (ここで、 $0 \leq a < 1$)で形成することができ、上記第3の半導体層は、 p 型 $Ga_{1-b}Al_bN$ (ここで、 $0 \leq b < 1$)で形成することができる。

【0009】上記第2の半導体層にドーピングされるn型不純物はSiまたはGeより選ぶことができる。

【0010】上記第2の半導体層は、窒化インジウムガリウム($In_xGa_{1-x}N$, $0 < x < 1$)で形成される。

【0011】上記第2の半導体層が、 $In_xGa_{1-x}N$ (ここで、 $0 < x < 0.5$)で形成されると、該第2の半導体層の結晶性が良いので、高発光出力が維持できる。

【0012】上記第2の半導体層が、互いに組成の異なる窒化ガリウム系化合物半導体よりなる多層膜で形成される。つまりインジウムとガリウム、および窒素を含み、かつn型不純物がドーピングされた窒化ガリウム系化合物半導体Aと、インジウムとガリウムとの組成比が前記半導体Aと異なる組成で含まれ、かつn型不純物がドーピングされた窒化ガリウム系化合物半導体Bよりなる多層膜で形成できる。

【0013】第2の半導体層が、互いにx値の異なる $In_xGa_{1-x}N$ (ここで、 $0 < x < 0.5$)よりなる多層膜で形成されると、同じく結晶性が良いので、高発光出力が維持できる。

【0014】上記第2の半導体層が、10オングストローム $\sim 0.5 \mu m$ の膜厚を有することが好ましい。

【0015】上記第1の半導体層は、基板の上に成長された $Ga_{1-y}Al_yN$ (ここで、 $0 \leq y \leq 1$)よりなるバッファ層の上に成長されていると結晶性が良い。とを特徴とする。

【0016】上記第3の半導体層は、 $0.05 \mu m \sim 1.5 \mu m$ の膜厚を有することが好ましい。

【0017】本発明の半導体発光素子は、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含し、かつn型不純物源を含む第2の原料ガスを用いて、該第1の半導体層上に、該n型不純物がドーピングされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2の半導体層を気相成長させる工程、および有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつp型不純物源を含む第3の原料ガスを用いて、該第2の半導体層上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層を気相成長させる工程を包含する半導体

発光素子の製造方法によって製造することができる。

【0018】上記第1の原料ガスは、n型不純物源をさらに含むことが好ましい。

【0019】上記第1の第1の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。

【0020】上記第3の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。

【0021】図1は、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一構造を示すものである。この発光素子は、基板11上に、バッファ層12を介して、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層13と、n型不純物がドーブされたインジウムとガリウムと窒素とを含む窒化物半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) からなる第2の半導体層14と、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層15とが順に積層されてなるダブルヘテロ構造の半導体積層構造を有する。この構造の発光素子において、発光層は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層14であり、第1の半導体層13と、第3の半導体層15はクラッド層となっている。

【0022】基板11はサファイア、SiC、ZnO等の材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられる。

【0023】バッファ層12は $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$ ($0 \leq y \leq 1$) で形成することができ、通常 $0.002 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さに形成される。GaNは、AlNよりもその上に結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層することができるので、GaNで形成することが好ましい。このGaNバッファ層の効果については本出願人が先に出願した特願平3-89840号において述べており、サファイア基板を用いた場合、従来のAlNバッファ層よりもGaNよりなるバッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体が得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するバッファ層を、まずサファイア基板上に低温で成長させることにより、当該バッファ層に積層される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0024】第1の半導体層13は、n型GaNにより、あるいはそのGaの一部をAlで置換した GaAlN により形成することができる。すなわち第1の半導体層13は、 $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 \leq a < 1$) で形成することができる。窒化ガリウム系化合物半導体はノンドーブでもn型となる性質があるが、例えばSi、Ge等のn型不純物をドーブして好ましいn型としてもよい。

【0025】第3の半導体層15は、p型GaNにより、あるいはそのGaの一部をAlで置換した GaAlN により形成することができる。すなわち第3の半導体層15は、 $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ ($0 \leq b < 1$) で形成することができる。この第3の半導体層15は、本発明の素子の構造においては、クラッド層として作用するものであ

り、Mg、Zn等のp型不純物をドーブしながら $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ 層を成長させた後、例えば本出願人が先に出願した特願平3-357046号に記載したように、 400°C 以上、好ましくは 600°C 以上の温度でアニーリングを行うことにより低抵抗なp型とすることができる。また第3の半導体層15は、 $0.05 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ の厚さに形成することが好ましい。その厚さが $0.05 \mu\text{m}$ よりも薄いとクラッド層として作用しにくく、またその厚さが $1.5 \mu\text{m}$ よりも厚いと前記方法でp型層に転化されにくい傾向にある。

【0026】n型不純物をドーブした第2の半導体層14は、例えば、有機金属気相成長法により、 600°C より高い温度で、Ga源、In源、N源からなる原料ガスに、n型不純物源のガスを添加したものを、キャリアガスとして窒素を用いて、第1の半導体層13の上に成長させることができる。その場合、原料ガス中のガリウムに対するインジウムのモル比を1より多くすることが望ましい。

【0027】第2の半導体層中14にドーブするn型不純物としてはSi、またはGeを挙げることができる。また第2の半導体層14にはn型不純物を $10^{18}/\text{cm}^3 \sim 10^{22}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $10^{18} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ の量でドーブすることにより、発光素子の発光出力を増大させることができる。

【0028】さらに、第2の半導体層14を形成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層4のInの比率、すなわち、x値を $0 < x < 0.5$ の範囲、好ましくは $0.01 < x < 0.5$ の範囲に調整する。この場合、0より多くすることにより、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層4が発光層として作用し、0.5以上になるとその発光色が黄色となる。

【0029】図2は本発明の半導体発光素子の他の構造を示す断面図である。この図が図1と異なる点は、第2の半導体層14を、組成の異なる窒化ガリウム系化合物半導体よりなる多層膜としているところである。具体的に述べると、インジウムとガリウム、および窒素を含み、かつn型不純物がドーブされた窒化ガリウム系化合物半導体Aと、インジウムとガリウムとの組成比が前記半導体Aと異なる組成で含まれ、かつn型不純物がドーブされた窒化ガリウム系化合物半導体Bよりなる多層膜で形成されている。多層膜で形成することにより第2の半導体層14が多量子井戸構造となるため、発光素子の発光出力を向上させることができる。また、レーザダイオードにした場合ではしきい値電流を低下させることができる。

【0030】第2の半導体層14を多層膜とする場合、x値が $0 < x < 0.5$ の範囲で、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層4をx値の異なる多層膜とすることが好ましい。

【0031】第2の半導体層14は10オングストロームないし $0.5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ の厚さで形成することが望ましい。また、多

層膜とした場合においても、その総膜厚を前記範囲内に調整する方が望ましい。その厚さが、10オングストロームより薄いか、または0.5 μm よりも厚いと十分な発光出力が得られない傾向にある。これは、窒化ガリウム系化合物半導体にしか見られない傾向である。図4は、図1に示す構造の発光素子の発光層である第2の半導体層14をn型不純物をドーブした $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ により形成した場合、その第2の半導体層14の膜厚と、得られる発光素子の相対発光強度との関係を示すグラフ図である。図4に示されているように、本発明の発光素子において、発光層である第2の半導体層14の膜厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特にその膜厚が0.5 μm を超えると急激に低下する傾向にある。従って、第2の半導体層14の膜厚は、得られる発光素子が90%以上の相対発光強度を有するように、10オングストロームないし0.5 μm の範囲とすることが好ましい。なお、第2の半導体層14を多層膜とした場合においても、同様の結果が得られた。

【0032】本発明の発光素子では、n型不純物をドーブした $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を発光層としたダブルヘテロ構造の半導体積層構造を有するため、従来のホモ接合構造のGa N 系発光素子に比べて、発光出力が格段に向上する。しかも、従来のホモ接合構造のGa N 系発光素子では、p型Ga N 層が発光層であったが、本発明ではn型の第1の半導体層と、p型の第3の半導体層はクラッド層として作用し、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層が発光層として作用する。しかも、発光層にn型不純物がドーブされているので、発光出力の高い発光素子が実現される。

【0033】

【実施例】以下、本発明をそのより具体的な例により説明する。これら例においては、有機金属気相成長法により各半導体層が形成されている。使用した反応装置は、反応容器内のサセプター上に載置された基板を加熱しながら、その基板に向かってキャリアガスと共に原料ガスを供給して窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる機構を有するものを用いた。

【0034】例1

まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターにセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。

【0035】続いて、温度を510℃まで下げ、反応ガスとしてアンモニア(NH_3)4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を27 $\times 10^{-3}$ モル/分、キャリアガスとして水素を2リットル/分の割合で、基板表面に流しながら、1分間保持して、サファイア基板上にGa N バッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0036】バッファ層成長後、TMGのみの供給を停

止し、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃に達した後、同じく水素をキャリアガスとして用い、TMGを54 $\times 10^{-3}$ モル/分、シランガスを2 $\times 10^{-3}$ モル/分、およびアンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドーブn型Ga N 層を2 μm 成長させる。

【0037】n型Ga N 層成長後、全原料ガスの供給を止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、その窒素を2リットル/分の割合で、かつ原料ガスとしてTMGを2 $\times 10^{-3}$ モル/分、TMI(トリメチルインジウム)を1 $\times 10^{-3}$ モル/分、シランガスを2 $\times 10^{-3}$ モル/分、およびアンモニアを4リットル/分で10分間流して、Siドーブ $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 層を200オングストロームの厚さに成長させる。

【0038】Siドーブ $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 層成長後、全原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを54 $\times 10^{-3}$ モル/分、 Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム)を3.6 $\times 10^{-3}$ モル/分、およびアンモニアを4リットル/分の割合で流しながら、p型Ga N 層を0.8 μm の厚さに成長させる。

【0039】p型Ga N 層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga N 層をさらに低抵抗化する。

【0040】以上のようにして得られたウエハのp型Ga N 層、およびSiドーブ $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ の一部をエッチングにより取り除き、n型Ga N 層を露出させ、p型Ga N 層、およびn型Ga N 層にオーミック電極を設け、500 μm 角のチップにカットした後、常法に従い、発光ダイオードとしたところ、その発光出力は20mAにおいて120 μW であり、ピーク波長は400nmであった。

【0041】例2

例1において、Siドーブn型 $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 層を成長させた後、続いてTMIの流量を2 $\times 10^{-3}$ モル/分に変えて、その上にSiドーブ $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層を50オングストローム成長させた。続いて、TMIの流量を1 $\times 10^{-3}$ モル/分に変えて、Siドーブ $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 層を200オングストローム成長させた。後は、実施例1と同様にして発光ダイオードとした。つまり、例1の発光層を、順に $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 層200オングストローム、 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層50オングストローム、 $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 層200オングストロームの多層膜構造とした。この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて240 μW であり、ピーク波長は420nmであった。

【0042】例3

例1のバッファ層を成長させる工程において、TMGの代わりにTMAガスを同量で流し、600℃の温度で、

サファイア基板上に、AlNよりなるバッファ層を500オングストロームの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの出力は20mAで80μWあり、GaNよりなるバッファ層に比べてやや出力は低下したが、従来のホモ接合発光ダイオードの出力に比べると約1.6倍もあった。

【0043】例4

例2において、バッファ層を例3のごとくAlNとする他は実施例2と同様にしてInGa_{0.9}Al_{0.1}Nの多層膜を有する発光ダイオードとした。この発光ダイオードも発光出力は20mAにおいて200μWであり、ピーク波長420nmであった。

【0044】例5

例1のSiドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を成長させる工程において、1030℃で、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを 5.4×10^{-6} モル/分と、TMAを 6×10^{-6} モル/分と、シランガスを 2×10^{-6} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2μm成長させる。

【0045】次にこのSiドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の上に、例1と同様にしてSiドープIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を200オングストローム成長させた後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを 5.4×10^{-6} モル/分と、TMAを 6×10^{-6} モル/分と、Cp₂Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を 3.6×10^{-6} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、Mgドープp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.8μm成長させる。

【0046】以上のようにして、基板の上に、GaNバッファ層と、Siドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層と、SiドープIn_{0.14}Ga_{0.86}N層と、Mgドープp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層とを順に積層したウエハーを、実施例1と同様にしてアニーリングした後、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120μWであり、ピーク波長は400nmと例1と同一であった。

【0047】例6

実施例1のバッファ層を成長する際、510℃において、反応ガスとしてアンモニア（NH₃）4リットル/分と、TMG（トリメチルガリウム）を 2.7×10^{-6} モル/分と、TMAを 3×10^{-6} モル/分とを流し、サファイア基板上にGa_{0.9}Al_{0.1}Nバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0048】次にそのバッファ層の上に例5と同様にしてバッファ層と同一組成を有するSiドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2μm成長させる。

【0049】次にSiドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の上に、例2と同様にして、SiドープIn_{0.14}Ga_{0.86}N層200オングストロームと、SiドープIn_{0.25}Ga_{0.75}N層50オングストロームと、SiドープIn_{0.}

14Ga_{0.86}N層200オングストロームを順に積層し多層膜とする。

【0050】さらにその多層膜の上に実施例5と同様にしてp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を1μmの膜厚で成長させる他は、同様にして発光ダイオードとしたところ、この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて210μW、ピーク波長は420nmであった。

【0051】比較例

例1のIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を成長させない他は実施例1と同様にして、ホモ接合GaN発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は、20mAで50μWしかなく、ピーク波長は430nmであった。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光素子は、その構造を窒化ガリウム系化合物半導体を利用したダブルヘテロ構造としているため、発光効率が高い半導体発光デバイスを得ることができる。また、従来のホモ接合の発光素子は、p型GaN層のZn、Mg等によって作られる深い発光センターを介して発光するため、発光ピークの半値幅がおよそ60nmぐらいあり、非常に広い。一方、本発明のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型不純物をドーブしたInGa_{0.9}Al_{0.1}N層のバンド間発光を利用するので半値幅が狭く、およそ25nmであり、ホモ接合の発光素子の半分以下である。このため非常に色純度がよい。

【0053】さらに、従来のp型GaNを用いたホモ接合構造の発光素子は、その発光色がp型GaNにドーブされた不純物の種類、量等によって変化するため、安定性に乏しいが、本発明の発光素子は発光層であるIn_xGa_{1-x}NのInのモル比を変えることにより、発光色をそれに応じて変えることができるため、安定して信頼性に優れた半導体発光デバイスが得られる。

【0054】なお、以上の説明は主として発光ダイオードに関するものであるが、本発明はレーザダイオードにも適用でき、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の半導体発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図2】 本発明の半導体発光素子の他の構造を示す模式断面図。

【図3】 従来の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図4】 本発明の半導体発光素子に係る発光層の膜厚、発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

【符号の説明】

- 11・・・基板
- 12・・・GaNバッファ層
- 13・・・第1の半導体層
- 14・・・第2の半導体層
- 15・・・第3の半導体層

【手続補正2】

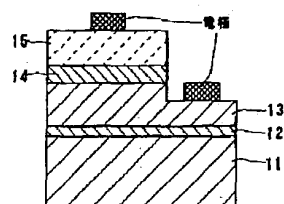
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 1】



【手續補正4】

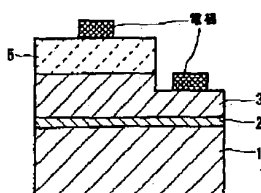
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【图 3】



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【圖2】

